

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-340257

(43)Date of publication of application : 08.12.2000

---

(51)Int.Cl. H01M 10/36  
H01M 4/02  
H01M 4/58  
H01M 4/60

---

(21)Application number : 11-307717 (71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 28.10.1999 (72)Inventor : OTA YUKIHIRO  
YAMANAKA SEISAKU

---

(30)Priority

Priority number : 10344593	Priority date : 03.12.1998	Priority country : JP
11007736	14.01.1999	
11078733	24.03.1999	JP
		JP

---

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery restraining a short circuit caused by a generation of dendrite from a negative electrode, having a high energy density, and providing an excellent charging/discharging characteristic.

SOLUTION: A lithium secondary battery has an electrolyte layer, a positive electrode, and a negative electrode made of a material containing lithium. The electrolyte layer is made of an inorganic solid electrolyte, and the positive electrode contains an organic macromolecules. The electrolyte layer preferably contains at least one type selected from a group comprising oxygen, sulfur, nitrogen, sulfide, and oxynitride. The conductivity of lithium ion of organic electrolyte of the positive electrode is preferably lower than that of the inorganic solid electrolyte of the electrolyte layer.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.02.2004

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-340257

(P2000-340257A)

(43) 公開日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 10/36		H 0 1 M 10/36	A 5 H 0 0 3
4/02		4/02	C 5 H 0 1 4
			D 5 H 0 2 9
4/58		4/58	
4/60		4/60	
審査請求 有 請求項の数33 O L (全 15 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-307717

(22) 出願日 平成11年10月28日 (1999. 10. 28)

(31) 優先権主張番号 特願平10-344593

(32) 優先日 平成10年12月3日 (1998. 12. 3)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-7736

(32) 優先日 平成11年1月14日 (1999. 1. 14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-78733

(32) 優先日 平成11年3月24日 (1999. 3. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 太田 進啓

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 山中 正策

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 100100147

弁理士 山野 宏 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極からのデンドライトの発生による短絡を抑制し、エネルギー密度が高く、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 電解質層と、正極と、リチウム含有材料からなる負極とを具えるリチウム二次電池である。この電解質層は無機固体電解質からなり、正極が有機高分子を含有している。電解質層の成分が、酸素、硫黄、窒素、硫化物および酸窒化物よりなる群から選ばれた少なくとも一種を含むことが望ましい。また、正極の有機電解液のリチウムイオン伝導度が、電解質層の無機固体電解質のリチウムイオン伝導度より低いことが望ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質層と、正極と、リチウム含有材料からなる負極とを具えるリチウム二次電池において、前記電解質層が無機固体電解質からなり、前記正極が有機高分子を含有していることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 電解質層の25℃におけるリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-5}$  S/cm以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 電解質層の25℃におけるリチウムイオン伝導度が、 $5 \times 10^{-4}$  S/cm以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 電解質層が非晶質体であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 電解質層の成分が、酸素、窒素、硫化物および酸窒化物よりなる群から選ばれた少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 硫化物が、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、及び $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{SiS}_2$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{S}_3$ よりなる群から選ばれた少なくとも一種との化合物であり、酸窒化物が、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-xN}_2\text{x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-xN}_2\text{x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-xN}_2\text{x/3}$  ( $0 < \text{x} < 4$ ) および $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-xN}_2\text{x/3}$  ( $0 < \text{x} < 3$ )よりなる群から選ばれた少なくとも一種あることを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 電解質層が次の成分を含有することを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

A: 30原子%以上65原子%以下のLi成分

B: リン、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウムおよびガリウムよりなる群から選ばれた一種以上元素

C: イオウ

【請求項8】 さらに電解質層が酸素および窒素の少なくとも一方を含有することを特徴とする請求項7に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 電解質層の厚みが、50nm以上50 $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 電解質層が、正極側層と負極側層の2層より構成されていることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 負極側層は硫化物を含有するリチウムイオン伝導性化合物の薄膜であり、正極側層は酸化物を含有するリチウムイオン伝導性化合物の薄膜であることを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 2層からなる電解質層の厚さが2 $\mu\text{m}$ 以上22 $\mu\text{m}$ 以下で、正極側層の厚さが0.1 $\mu\text{m}$ 以上2 $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 負極側層は硫化リチウム及び硫化ケイ

素を含有し、

正極側層はリン酸化合物、チタン酸化合物の少なくとも一方を含有することを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 正極側層が次の成分を含有することを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池。

A: 30原子%以上50原子%以下のLi成分

B: リン

C: 酸素および窒素の少なくとも一方

10 【請求項15】 正極側層の厚みが負極側層の厚みの1%以上50%以下であることを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池。

【請求項16】 正極側層の厚みが10nm以上25 $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池。

【請求項17】 さらに正極にリチウムイオン伝導性固体電解質粒子を含み、

この電解質粒子のイオン伝導度が $10^{-3}$  S/cm以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

20 【請求項18】 正極の有機高分子が、ポリアニリン含有のジスルフィド系高分子であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項19】 正極の有機高分子が、 $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ のいずれかのリチウム塩を含有していることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項20】 正極が有機電解液を含有していることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

30 【請求項21】 正極の有機電解液のリチウムイオン伝導度が、電解質層の無機固体電解質のリチウムイオン伝導度より低いことを特徴とする請求項21に記載のリチウム二次電池。

【請求項22】 正極の有機電解液が負極のリチウム含有材料と接触することにより、接触部近傍において有機電解液のイオン伝導度を無機固体電解質のイオン伝導度より低下させることを特徴とする請求項21に記載のリチウム二次電池。

40 【請求項23】 正極の有機電解液中の有機溶媒成分が負極のリチウム含有材料と接触することにより、接触部近傍において気体化することを特徴とする請求項21に記載のリチウム二次電池。

【請求項24】 正極の有機電解液中の有機溶媒成分が負極のリチウム含有材料と接触することにより、接触部近傍において固体化することを特徴とする請求項21に記載のリチウム二次電池。

【請求項25】 正極の有機電解液中の有機溶媒成分が負極のリチウム含有材料と接触することにより、接触部近傍において有機電解液の粘性が高くなることを特徴とする請求項21に記載のリチウム二次電池。

50 【請求項26】 正極の有機電解液中の有機溶媒成分が

スルフォラン系化合物を含有していることを特徴とする請求項 21 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 27】 正極の有機電解液中の有機溶媒成分が鎖状カルボン酸エステル類を含有することを特徴とする請求項 21 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 28】 正極の有機電解液中の有機溶媒成分がニトリル基を有する化合物及びオレフィン結合を有している化合物の少なくとも一種類を含有することを特徴とする請求項 21 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 29】 負極の表面粗さが、 $R_{max}$  値で 0.01 以上 5  $\mu m$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 30】 負極の電解質層側に、リチウムと合金または金属間化合物を形成する金属層が形成され、この負極が多層または傾斜組成であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 31】 負極の表面には酸化物層がなく、その表面に硫化物層または窒化物層を有することを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 32】 負極の表面には、酸化物層を介することなく直接電解質層が形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 33】 正負極の各々に集電体を具え、リチウム含有材料を負極には設けず、負極の集電体上に、直接に電解質層を形成したことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高容量、高安全性のリチウム二次電池に関するものである。特に、負極からのデンドライトの発生による短絡が抑制でき、エネルギー密度が高く、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機電解液を使用したリチウムイオン二次電池の実用化が進展している。その特徴とするところは、他の電池と比較して、単位体積あるいは単位重量当りのエネルギー出力が高いことである。特に、移動体通信、ノートパソコン、さらには電気自動車用電源として、実用化・開発が進められている。

【0003】 このようなリチウム二次電池には、多孔質ポリマーセパレータに有機電解液を含浸させた有機電解液型や、有機電解液を多量に含んだゲル状ポリマーを使用するゲルポリマー型がある。

【0004】 しかし、有機電解液型、ゲルポリマー型のいずれも有機電解液を多量に使用しており、その有機電解液に起因する問題がある。すなわち、耐電圧性や電極物質、特に通常負極に用いられる炭素に対する不安定性、ガスの発生がある。また、これら有機電解液は基本的に可燃性物質であり、何らかの原因による昇温・衝撃

により短絡して爆発する危険性を有している。

【0005】 さらに、有機電解液型、ゲルポリマー型の電池では、エネルギー密度を上げることが大きな技術課題となっている。現状は、300Wh/l 程度が限界で、400Wh/l 以上に向上させることが切望されている。その有効な手段として、負極にリチウム金属を使用することが検討されている。

【0006】 しかし、リチウム含有材料を負極とする場合、充放電に利用されるリチウム金属の厚みおよび充放電時の負極形状変化が与える電解質層への影響がある。特に、数100サイクル以上の高サイクルでこの影響が出てくる。また、リチウム金属は空気中の水分と反応しやすく、成膜工程において大気を遮断するための装置が必要となる。

【0007】 さらに、有機電解液を含むリチウム電池では、充放電を繰り返すうちに、リチウム金属表面にデンドライト状リチウム金属が成長し、これが電極間の内部短絡の原因となり、爆発等を引き起こす可能性がある。

【0008】 この危険性を抑える手法として、次の技術が提案されている。

1：負極となるリチウム金属を表面処理して化合物層を形成する。化合物層には、ポリマー膜、フッ化物膜、炭酸化合物膜、酸化物膜などが挙げられる。

【0009】 2：爆発の原因となる有機電解液を含有しない全固体型電池とする。例えば、有機高分子、無機結晶などを電解質に用いる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記の各技術においては次のような問題があった。

1-1：リチウム金属を表面処理する技術においては、電池を構成する前に処理を施すものと、電池を構成する際に電解液中および正極材料中の化合物と自然発生的に反応させて化合物層を形成するものが知られている。

【0011】 1-2：前者においては、酸処理やプラズマ処理で、リチウムのフッ化物や炭酸化合物あるいは酸化物層が形成され、それらが充放電時のリチウムのデンドライトの成長を抑える効果を有しているとされる。しかし、充放電時に界面での空孔の生成や、化合物層の剥離、および化合物層のクラックやピンホールへの集成的なリチウム金属の成長が起きる問題がある。

【0012】 1-3：後者に関しては、有機電解液中のリチウム金属と反応して、化合物層を形成する物質が添加されているため、リチウム金属が電解液と接している限りは、絶えず界面に化合物層を形成する。そのため、剥離等の問題は回避される可能性は高くなるが、不可避免的に含有される有機電解液中の不純物成分の影響で、リチウム金属表面に形成される化合物層は不均一なものとなり、リチウム金属のデンドライトの成長を抑える効果は薄いものとなっている。

【0013】 2-1：全固体型は電解質が固体であるた

め、電極と電解質との接触に問題があり、この接触面積の低下などによりインピーダンスが高くなり、取り出せる電流値を大きくできない。

【0014】2-2: 固体電解質の取り扱いが困難で利用形態に制限がある。固体電解質の材質としては、硫化物系、酸化物系、窒化物系およびこれらの混合系である酸窒化物系、酸硫化物系が考えられる。しかし、硫化物を含有する化合物は高いリチウムイオン伝導性を有しているが、高い吸湿性および加水分解性の欠点も同時に有している。そのため、電解質層の成膜後の取り扱いが難しく、電池に組み上げる際、運搬には不活性雰囲気へ封入する必要があり、かつグローブボックス等の設備が必要となる等、生産性、コスト上で問題となる。

【0015】2-3: リチウムイオン伝導性固体電解質の利用の検討は主として、バルク状の焼結体もしくは粉末状であり、利用形態に限界があり、全体のイオン伝導性も低くなり、電池の性能も低いものとなる。一方、薄膜の電解質を使用した場合、ピンホール及びクラックの形成を抑制するのが困難である。特に、有機電解液を含む正極を使用した際、正極よりの電解液がピンホール及びクラックをに沿って負極表面に進入し、負極との反応によりデンドライトがピンホールやクラック個所に集中的に成長して、電極間で短絡が起きる問題が生じる。加えて、充放電の際、負極が体積変化を起こすが、単位面積当たりの電流容量を高くすると、その際の歪による応力に抗しきれず、電解質層が破壊されやすくなる。

【0016】従って、本発明の主目的は、負極からのデンドライトの発生による短絡を抑制し、エネルギー密度が高く、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、電解質層が無機固体電解質で構成し、正極が有機高分子を含有することで上記目的を達成する。すなわち、充放電時においてリチウム金属上でのデンドライトの成長を防止すると共に、有機電解液と負極との反応を抑制し、過充電時においても、電池内部の温度上昇を抑えて、爆発を回避できる。以下、電解質層、正極、負極、電池構成の各々について詳細に説明する。これらの各条件は単独で又は組み合わせて利用することができる。

【0018】(電解質層)

<材質>電解質層には、無機系固体電解質であることが有効である。これは、無機固体電解質では、リチウム金属との界面においてリチウム金属と傾斜組成的界面層を形成するからである。すなわち、有機ポリマーではリチウム金属と有機ポリマー層とは明確な界面を持っているのに対し、無機固体電解質では、リチウム金属とリチウム含有無機化合物の混じった層を界面に形成して、剥離するのを防いでいる。

【0019】無機固体電解質の具体例としては、硫化物

系、酸化物系、窒化物系およびこれらの混合系である酸窒化物系、酸硫化物系が考えられる。ここでの硫化物としては、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、及び  $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{SiS}_2$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{S}_3$  との化合物などが挙げられる。また、酸窒化物としては、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - x\text{N}_2x/3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - x\text{N}_2x/3$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - x\text{N}_2x/3$  ( $0 < x < 4$ )、 $\text{Li}_3\text{BO}_3 - x\text{N}_2x/3$  ( $0 < x < 3$ ) などが挙げられる。

【0020】特に、イオウを含有することで、リチウム金属の表面において、傾斜組成層を形成しやすくなる。これにより、充放電時における負極でのリチウム金属の析出・溶解の際に、リチウム金属と固体電解質層との界面に隙間ができて有機電解液が浸入して固体電解質層が剥離するのを防ぐことができる。

【0021】さらに、イオウに加えて、酸素と窒素の少なくとも一方を含有することにより、その効果は高められることも判明した。これは、酸素または窒素がリチウム金属との反応性が高く、より強固に無機固体電解質層とリチウム金属とを結合するためである。また、 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$  という高いイオン伝導度が実現できる。これは、構成する元素間の極性および歪導入の効果に起因するものと考えられる。また、これらの材質、特に、酸硫化物系の欠点である高い吸湿性を抑制する効果がある。

【0022】これらの無機電解質層中のリチウム元素含有量は、30原子%以上で65原子%以下であることが望ましい。30原子%未満ではイオン伝導度が低くなり、高抵抗化する。また、無機固体電解質層とリチウム金属層との密着性が低下する。一方、65原子%を超える組成では、無機固体電解質層とリチウム金属層との密着性は向上するが、無機固体電解質層が多結晶化および多孔質化して、緻密な無機固体電解質の連続膜の形成が困難になる。その上、電子伝導性が発現し、電池を構成した際に内部短絡を引き起こし、電池性能を低下させる。従って、電解質層は非晶質体であることが好ましい。

【0023】無機固体電解質のリチウム以外の含有成分では、リン、ケイ素、ホウ素、アルミニウム、ゲルマニウムおよびガリウムよりなる群から選ばれた1種類以上の元素(以下、これらの元素を「添加元素」と称する)を含有し、かつイオウを含有していることが好適である。無機固体電解質は非晶質体であることが有効であるが、「添加元素」は、イオウを介してネットワーク構造を構成して、この非晶質骨格を形成することが可能であり、かつリチウムイオンが伝導するのに最適な大きさのサイトを供給することができる。また、「添加元素」は、非晶質骨格の末端のイオウ原子を、正電荷であるリチウムイオンを捕捉するのに最適な強度の負電荷に帯電させることができる。すなわち、この負電荷の末端イオウ原子は、正電荷のリチウムイオンを適度に緩やかに捕捉し、不必要に強固に固定することなく、リチウムイオンの伝導を助ける働きをする。

【0024】さらに、無機固体電解質のリチウム以外の含有成分としては、「添加元素」およびイオウに加えて酸素および窒素の少なくとも一方が挙げられる。酸素または窒素の含有により、さらに高いリチウムイオン伝導性を発揮することが可能となる。これは、酸素原子または窒素原子が含有されることにより、形成される非晶質骨格の隙間を広げる効果がもたらされ、リチウムイオンが移動する妨げを軽減しているためと推定される。

【0025】加えて、無機固体電解質に「添加元素」を含有していることの効果として、無機固体電解質層とリチウム金属との密着性の向上がある。無機固体電解質が「添加元素」を含有することで、リチウム金属との親和性を一層向上させる性能を有する。すでに記載している様に、リチウム、イオウ、酸素、窒素の含有が、リチウム金属と無機固体電解質層との密着性を改善するが、「添加元素」以外の他元素を含有した場合、逆に、無機固体電解質層とリチウム金属との親和性を阻害し、剥離しやすくなる傾向を示す。

【0026】＜イオン伝導度＞電解質層の構成材料は、そのイオン伝導度が重要である。すなわち、従来の技術では、いずれもリチウム金属の表面に形成される化合物層のイオン伝導度は、室温において $10^{-7}$  S/cm以下と極めて低かった。そのため、不可避免的に存在するピンホールやクラックを介して、たとえこの化合物層が数nm（ナノメートル）程度の薄膜であっても、 $10^{-3}$  S/cm台のイオン伝導度を有する有機電解液がリチウム金属と化合物層との界面に浸入し、リチウムイオンの流れは高イオン伝導性の有機電解液の方に傾く。そのため、リチウム金属と化合物層との界面が侵食を受けることにより、化合物層の剥離が起きやすくなり、被覆効果が薄いものになっていることが判明した。

【0027】これに対して、本発明では高イオン伝導性の電解質層を形成することで、リチウムイオンの流れが主として電解質層を通ることとし、上記の問題を解消している。このような電解質層のリチウムイオン伝導度は25℃において $10^{-5}$  S/cm以上が好ましい。電解質層（薄膜）中にピンホールやクラックが存在しても、電解液中に不可避免的に不純物として含有される炭酸ガスイオン、酸素ガス、水分子またはフッ素イオンと、ピンホールやクラック中のリチウム金属とが反応して、リチウム金属表面に炭酸リチウム、酸化リチウム、フッ化リチウム等の低イオン伝導性の層を形成する。そのため、ピンホールやクラックは低イオン伝導層で保護されてデンドライトの成長を抑制すると共に、リチウムイオンは主として電解質層を通ることとなる。さらに好ましくは、固体電解質層のイオン伝導度を有機電解液のイオン伝導度の10%以上にあたる $5 \times 10^{-4}$  S/cm以上（25℃）とする。より一層好ましいリチウムイオン伝導度（25℃）は $1 \times 10^{-3}$  S/cm以上である。

【0028】また、リチウム金属と低イオン伝導性化合

物を効果的に形成するために、次の少なくとも一つの条件を組み合わせることも好ましい。

【0029】①炭酸ガス、ハロゲン化物、アニオン重合性有機モノマー、あるいはリチウムと化合物を形成する有機分子をあらかじめ有機電解液中に積極的に含有させておく。

【0030】②有機電解液の電解塩（溶質）にフッ素化合物を溶出し易いイミド系有機リチウム等を使用する。

【0031】③正極材料にイオウ化合物を有機電解液中に溶出するジスルフィド系有機材料などを使用する。

【0032】＜2層構造＞上記の無機固体電解質層は2層構造とすることで、さらにその取り扱いが容易になる。電解質層の材質として、硫化物を含有するリチウムイオン伝導性化合物は高いリチウムイオン伝導性を有しているが、高い吸湿性および加水分解性の欠点も同時に有している。一方、酸化物を含有するリチウムイオン伝導性化合物は、大気に対する化学的安定性を有しているが、イオン伝導性が低い化合物や、負極のリチウム金属に対して化学的に不安定な化合物となっている。そこで、電解質層を負極側層と正極側層の2層とし、負極側層は硫化物（硫化リチウムや硫化ケイ素）を含有するリチウムイオン伝導性化合物の薄膜とすると共に、正極側層は酸化物を含有するリチウムイオン伝導性化合物の薄膜とすれば、大気に対して安定で、高イオン伝導性の電解質層を形成することが可能となる。

【0033】正極側層は、大気中では水分との反応を防ぐ保護膜として働き、電池に構成した際には有機電解液中に溶解する。また、溶解した正極側層の構成元素は電解質中のピンホールやクラック中でリチウム金属と反応して低イオン伝導層を形成し、デンドライトの集中的成長を抑制する。

【0034】保護膜となる正極側層は、リンを含有し、さらに酸素と窒素の少なくとも一方を含むリチウムイオン伝導体であることが有効である。すなわち、リン酸化合物もしくはリン酸窒化合物が好適な材料となる。

【0035】この正極側層のLi成分は、30原子%以上50原子%以下の割合であることが有効である。30原子%未満では、溶解時に溶け残る可能性が高くなる。また、50原子%を超える組成では吸湿性が出現し、保護膜としての役割を果たさなくなる。

【0036】正極側層の厚さは薄い方が好ましい。ただし、薄すぎると硫化物を含有する負極側層を大気から遮断する効果が少なくなるので、10nm以上または負極側層の厚みの1%以上が好適である。逆に正極側層が厚すぎると、高イオン伝導性を維持することが困難になったり、溶解が困難になる。そのため、25μm以下もしくは負極側層の厚みの50%以下が好適である。特に、負極側層は硫化物を含有するリチウムイオン伝導性化合物の薄膜とし、正極側層は酸化物を含有するリチウムイオン伝導性化合物の薄膜とした場合、正極側層の厚さは0.1μm

m以上2 $\mu$ m以下が電池特性の点で好適である。

【0037】＜厚み＞電解質層の全体の厚みは、50nm以上で50 $\mu$ m以下とすることが好ましい。厚みが50 $\mu$ mを超える場合、被覆効果はさらに高くなるが、イオン伝導性が悪くなり、電池性能を低下させる。加えて、膜を形成するに要する時間、エネルギーが大きくなりすぎ、実用的ではない。特に、電解質層のイオン伝導の抵抗が高くなり、出力電流を大きくとれない問題が生じる。また、厚みが50nm未満の場合、電子伝導性の成分が大きくなり、自己放電しやすくなる問題が生じる。加えて、薄膜の電解質にピンホールの形成を抑制するのが困難になり、有機電解液を含む正極を使用した場合、正極よりの電解液がピンホールを通して負極表面に進入して、負極との反応によりデンドライトの形成を起こさせる問題が生じる。

【0038】特に、前記2層構造とした場合の好ましい電解質層の全体の厚みは2 $\mu$ m以上22 $\mu$ m以下である。厚みが2 $\mu$ m未満の場合、薄膜の電解質にピンホール及びクラックの形成を抑制するのが困難になる。すなわち、有機電解液を含む陽極を使用した場合、陽極からの電解液がピンホール及びクラックを通して負極表面に浸入して、負極との反応によりピンホール及びクラックを通してデンドライトを形成し、電極間で短絡が起きる。加えて、充放電の際、負極が体積変化を起こすが、単位面積当たりの電流量を高くすると、その際の歪による応力に抗しきれず、電解質層が破壊されやすくなる。一方、厚みが22 $\mu$ mを超える場合、電解質層のイオン伝導の抵抗が高くなり、単位面積当たりの電流密度を大きくとれず効率が悪くなる問題が生じる。

【0039】（正極）

＜材質＞

【0040】正極の材質には、有機高分子のバインダ中に活物質を含有したものが好適である。バインダとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートあるいはジメチルカーボネート等の有機溶媒を含有しているポリアクリロニトリル系高分子、ポリエチレンオキサイド系高分子およびポリフッ化ビニリデン系高分子よりなる群から選択された少なくとも一種が好適である。また、活物質には、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$

( $0 < x < 1$ )の少なくとも一種が好適である。さらに、電子導電性を付与するために炭素粉末を混合することが望ましい。

【0041】その他、正極材質中の有機高分子が、イオン伝導性および電子伝導性の両方を有するポリアニリン含有のジスルフィド系高分子あるいはポリピロール系高分子であっても良い。

【0042】有機高分子に上記の何れを用いた場合も、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ の内の何れかのリチウム塩を含有させることが重要である。これにより、電解質層と正極との良好な接触がえられ、固体電解質における問題となっ

ていた正極との界面の抵抗を大幅に低減できるため、出力電流を大きくとることが可能となる。さらに従来より問題となっていたガスの発生および充電の際の過電圧印加や充電状態での放置による電池性能低下が大きく低減する。

【0043】さらに、正極中に、リチウムイオン伝導性の固体電解質粉末を添加することにより、一層有機電解液成分量を低減でき、有機電解液に起因する問題点を少なくすることが可能となる。この固体電解質としては、上記に示している高イオン伝導性材料であることが好ましいが、 $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有している材料であれば良い。

【0044】＜正極中の有機電解液＞電池の性能上の実用的な見地から、有機電解液を完全に除去することは困難である。しかし、主に正極中の活物質の周りに限定して有機電解液を含有させ、リチウム金属を負極として、無機系リチウムイオン伝導性薄膜を負極上に形成して、これらを合わせて高性能の電池とすることは可能である。この型のリチウム二次電池の利点として、有機電解液量の削減、負極への金属リチウムのデンドライト成長の抑制、負極表面の被覆効果による正極との接触の抑制および電解液との反応抑制がある。

【0045】有機電解液が原因となるガスの発生するメカニズムに関しては未だ不明な点もあるが、有機電解液を含有する場合において、本発明の電池構成にすることで、有機電解液の含有量を従来の10%以下と大幅に低減できる。また、充電状態で放置しておいても、従来のように電解液が分解劣化して、電池特性が大きく低下する現象も極力抑えられることも判明した。

【0046】固体電解質薄膜にピンホールやクラックが生成した場合、その部位に沿って、充電時に、リチウム金属が集散的に成長して、内部短絡を起こしやすい。そこで、正極中に含有する有機電解液を調製することにより、これらピンホール、クラックが存在しても、安定した充放電特性および安全性を達成できる手法を以下に説明する。

【0047】第一に、有機電解液のイオン伝導度を固体電解質薄膜のそれ以下に抑える。これは、ピンホール、クラックが存在し、有機電解液がそれらの内部に浸透していき、イオン伝導経路を形成しても、主としてイオン伝導度の高い固体電解質薄膜層を通して $\text{Li}$ イオンが伝達されるため、ピンホール、クラックへの $\text{Li}$ イオンの供給が抑えられ、金属リチウムの成長が抑制される。最初からリチウムイオン伝導度が、無機固体電解質のそれよりも低い有機電解液を用いることはもちろん、正極の有機電解液が負極のリチウム含有材料と接触することにより、接触部近傍において有機電解液のイオン伝導度を無機固体電解質のイオン伝導度より低下させるものでもよい。

【0048】有機電解液のイオン伝導度を低下させる方



法には種々考えられる。例えば、電解質成分の溶質の量を減少させること、あるいはスルフォラン (Sulfolane; Tetrahydrothiophene1,1-dioxide) 系溶媒の様に粘性が高く、イオン導電性を高くできない溶媒を使用することがある。

【0049】第二に、有機電解液がリチウム金属と接触した際に、還元され分解する有機溶媒を含む有機電解液を使用する。これは還元により分解され、一部気体化し、ピンホール、クラック内でLiイオン伝導経路を遮断する効果、およびイオン伝導度を低下させる効果による。具体的には、カルボン酸エステル類を有機溶媒にするとこの効果は高く、ギ酸メチル等が適用される。

【0050】第三に、有機電解液がリチウム金属と接触した際に、有機電解液中の有機溶媒が、リチウム金属の触媒作用もしくは重合開始作用により重合して、固体化または高粘性化して、Liイオン伝導度を低下させ、且つ生成した重合体、高粘性体の機械的作用で、リチウム金属の成長を抑えることが挙げられる。ここでは、例えば固体電解質薄膜の剥離が起きても、有機電解液が浸出して行き、リチウム金属表面をこれら重合体、高粘性体が絶えずピンホールやクラック個所を被覆することになるので、極めて安全な電池を構成することが可能となる。

【0051】リチウム金属との接触により固体化、高粘性化する有機溶媒として、スチレン類、アクリロニトリル類、アクリル酸メチル類、ブタジエン類、イソブレン類、等のオレフィン結合を有しているアニオン重合モノマーを使用するか、あるいは含有させたものを使用する。また、ニトリル基を有しているアセトニトリルの様に同様にリチウム金属の作用により重合固化、粘調化する溶媒を一部または全部に使用することでも可能である。

#### 【0052】(負極)

<材質>負極に用いるリチウム含有材料は、リチウム金属自体はもちろんリチウム合金も含まれる。リチウム合金の具体例としては、In、Ti、Zn、Bi、Sn等との合金が挙げられる。

【0053】また、このリチウム含有材料の表面に、リチウムと合金または金属間化合物を形成する金属、たとえばAl、In、Bi、Zn、Pbなどの金属薄膜を形成しても良い。この金属薄膜とリチウム含有材料とからなる負極を用いることで、充放電時のリチウム金属の移動が円滑になり、リチウム金属の利用厚みが増加する。また、充放電時の負極の変形が均一になり、電解質層への歪を低減できる。これは、電解質層と接する界面の安定化がなされているためと考えられる。リチウム金属の円滑移動や電解質層への歪低減という効果は、負極が多層または傾斜構造になっていれば発現される。さらに、Al、In、Bi、Zn、Pbなどは比較的大気に対して安定であり、これが電解質層成膜時の基板となる負極を覆っているため、生産の安定化・工程の簡略化が可能となる。

【0054】上記のリチウム含有材料は、電解質層を形成するときに、何らの前処理を行わずにそのまま使用しても良い。ただし、一般的にリチウムを含有する金属の表面には薄い酸化物層が形成されていることが多く、この酸化物層を一旦除去し、窒化物層または硫化物層を形成する方が好ましい。これにより、電解質層を直接リチウム合金材料状に形成し、リチウム含有金属と固体電解質層とのインピーダンスをより低減することができる。酸化物層の除去手段としてはアルゴンプラズマ処理がある。また、窒化物あるいは硫化物の形成手法としては、窒素ガス雰囲気中あるいは硫化水素雰囲気中で、高周波プラズマにリチウム含有材料の表面をさらすことが挙げられるが、これに限定されるものでない。また、成膜後に、リチウム金属の融点温度以上に加熱しても、リチウム金属表面の酸化物層の除去、硫化物層の形成は可能である。

【0055】<表面粗さ>負極の表面粗さ(Rmax)も電池の性能に大きく影響を与える。Rmax値で0.01以上5μm以下が好ましい。Rmaxが0.01μm未満の場合では、電解質層との良好な接合が得られず、剥離しやすくなる。また、充放電の際、円滑なリチウム金属の析出、イオン化が行われなことがある。これは、電解質との密着性と関係しているものと思われる。一方、Rmaxが5μmを超えると、ピンホールの無い緻密な電解質層を形成するのが困難になるので好ましくない。

【0056】(電池の形状・構造) 以上のような正負極および電解質層を具える電池は、正極と負極との間に電解質層を挟み込んだ積層構造とし、この積層体を電池ケースに収納して封口することで構成される。より詳細に説明すると、まず負極集電体と負極を接合し、負極となるリチウム含有材料上に、有機電解液を含まない無機系の固体電解質薄膜を形成して、負極と電解質の接合体を作製する。さらに、正極集電体(例えば銅あるいはアルミ箔)上に、有機高分子を含有する正極材料を形成して正極とする。これらの接合体と正極とを合体して、リチウム二次電池を作製する。これにより、負極および正極と電解質層との接触抵抗を低減でき、良好な充放電特性を得ることが可能となる。このように積層したボタン型電池の他、負極、電解質層、正極を積層して巻くことによって円筒状にしたものでも良い。

【0057】また、正極と固体電解質層との間にセパレータを設けても良い。セパレータの材質としては、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、有機電解液に不溶で安定したものをを用いる。例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂などから形成された不織布や多孔質材が利用できる。その他、細孔を有する金属酸化物フィルムなどでも良い。

【0058】なお、負極に最初からリチウム含有材料を設けておく必要はなく、負極の集電体上に、直接に無機固体電解質層を形成した構造であっても十分にリチウム



二次電池の性能を発揮する。すなわち、正極中には充分なりチウム成分を含有しており、充電時に負極集電体と無機固体電解質層の間にリチウム金属を蓄えることが可能となる。

【0059】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

（実施例1-1）集電体となる厚み100 $\mu$ m、100mm $\times$ 50mmの銅箔に、厚みが50 $\mu$ mで同じサイズのリチウム金属箔を貼り合わせた。貼り合わせる手法としては、双ロールにより圧延しても良い。この場合、ロールの表面精度は、目的とするリチウムの表面粗さを達成できる程度まで、平滑であることが必要である。また、リチウム金属の融点近傍まで昇温させることで良好な接合が得られる。このリチウム金属の表面精度は、STM（走査型トンネル顕微鏡）で計測して、 $R_{max}=0.1\mu$ mであった。

【0060】このリチウム金属上に、RFマグネトロンスパッタ法により、 $Li_2S-SiS_2-Li_4SiO_4$ の混合物をターゲットにして、窒素ガス雰囲気中にて、固体電解質薄膜を形成した。厚みは10 $\mu$ mであり、薄膜の組成は、EPMA（Electron Probe Micro Analyzer）分析の結果、モル比率で、 $Li(0.42) \cdot Si(0.13) \cdot N(0.01) \cdot O(0.01) \cdot S(0.43)$ であることが分かった。また、X線回折では、ハローパターンのみで非晶質状態であった。

【0061】エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）の混合液を加熱してポリアクリロニトリル（PAN）を高濃度に溶解させたものを冷却し、 $LiPF_6$ が溶解しているEC、PC混合液を多量に含有するPANを作製する。このPAN中に、活物質となる $LiCoO_2$ 粒子および電子伝導性を付与する炭素粒子を混合し、100 $\mu$ m厚のアルミ箔上に厚み300 $\mu$ mに塗布して、正極を作製する。

【0062】固体電解質膜を形成したリチウム金属と、上記の正極とを接合して電池を作製し、リード線を出してアルミラミネート中に封入した。

【0063】そして、電流値100mAの条件でその充放電特性を評価した。その結果、充電電圧は4.2V、放電電圧3.0Vでの容量は0.5Ah（アンペア時）であった。また、エネルギー密度は、490Wh（ワット時）/l（リットル）であった。

【0064】さらに、同一の条件で1000回のサイクル充

放電を行ったところ、これらの特性の低下は2%に抑えられ、負極のリチウム金属よりのデンドライト状成長の痕跡は全く見られなかった。また、ガス等の発生はなく、極めて良好な安定性を示した。

【0065】正極中の活物質として、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xNiO_2$ を使用しても、ほぼ同様に結果が得られた。また、正極中の材質として、ポリエチレンオキサイド系高分子あるいはポリフッ化ビニリデン系高分子を使用しても、同様に良好な結果が得られた。さらに、電解質としても、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ のどれかを含有するプロピレンカーボネートあるいはジメチルカーボネートでも、同様の結果が得られた。

【0066】（実施例1-2）実施例1-1に示した電池構成において、正極材質として、PAN系材料に代えて、ポリアニリン含有のジスルフィド系高分子を使用した。さらに、この高分子材料に、粒径が0.1 $\mu$ m $\sim$ 0.5 $\mu$ mの、 $Li(0.42) \cdot Si(0.13) \cdot O(0.01) \cdot S(0.44)$ 組成の微粒子を10体積%混合した。この微粒子は、 $Li_2S-SiS_2-Li_4SiO_4$ の混合溶融体を、乾燥した窒素ガス雰囲気下、アトマイズ法により噴霧急凝固させて製造した。正極の厚みは350 $\mu$ mにした。

【0067】この試作した電池の充放電特性を評価した。その結果、充電電圧を4.2Vとし、50mA放電により、3.0Vの放電電圧における容量は0.49Ah（アンペア時）であった。また、エネルギー密度は、400Wh（ワット時）/l（リットル）であった。さらに、同じ条件で1000回のサイクル充放電を行ったところ、これらの特性の低下は2%に抑えられ、負極のリチウム金属よりのデンドライト状成長の痕跡は全く見られなかった。また、ガス等の発生はなく、極めて良好な安定性を示した。

【0068】（実施例1-3）実施例1-1で示した電池構成において、正極、電解質、負極の厚みを各々変えて、その充放電特性を評価した結果を表1に示す。電極層を厚くすることで単位面積当たりの出力を大きくすることは可能となるが、その分、充電に要する時間は大きくなり、実用性にかける。特に、正極の厚みは2 $\mu$ m以上1000 $\mu$ m以下、負極の厚みは1 $\mu$ m以上200 $\mu$ m以下、電解質層の厚みは1 $\mu$ m以上50 $\mu$ m以下が適切である。

【0069】

【表1】

負極の厚み ( $\mu\text{m}$ )	電解質の厚み ( $\mu\text{m}$ )	正極の厚み ( $\mu\text{m}$ )	電流容量 密度 $\text{Ah}/\text{cm}^2$	充電に要 する時間 (h)	充放電サイ クル劣化 (1000回)
0.1	10	0.2	0.02	0.004	
1	10	2	0.2	0.04	
10	10	20	2	0.4	
100	10	400	20	4	
500	10	1500	100	20	
50	0.04	300	10		300回で 短絡
50	1	300	10		安定
50	10	300	10		安定
50	50	300	10		安定
50	100	300	6		安定

【0070】（実施例1-4）実施例1-1で示した電池構成において、負極の面粗さを変えて、その充放電特性を評価した結果を表2に示す。面粗さにより、上部に形成する電解質層の膜質に影響を与えることが分かる。すなわち、負極の面粗さが $5\mu\text{m}$ を越えると、電解質層にピン \*

\*ホールが生じ、充放電サイクルも300回で短絡している。

【0071】

【表2】

負極の面粗さ ( $R_{\text{max}}/\mu\text{m}$ )	電解質の厚み ( $\mu\text{m}$ )	電解質のピン ホールの有無	充放電サイ クル劣化 (1000回)
0.001	10	無し	安定
0.005	10	無し	安定
0.01	10	無し	安定
0.1	10	無し	安定
1	10	無し	安定
3	10	無し	安定
5	10	無し	安定
7	60	有り	300回で短絡

【0072】（実施例1-5）実施例1-2で示した電池構成において、前もって負極のリチウム-インジウム合金の表面を窒化させて、窒化物層を生成させてから、同様に固体電解質膜を形成し、電池を作製した。この窒化物層のTEM (Transmission Electron Microscope) 等による観察・分析から、組成は $\text{Li}_3\text{N}$ で、その厚みは約100オングストローム程度であることが分かった。この窒化物層は、固体電解質層を形成する前に、窒素雰囲気中、RFプラズマで表面をさらすことにより得られた。

【0073】この試作した電池の充放電特性を評価した。その結果、充電電圧を4.2Vとして、200mA放電と高い電流値においても、3.0Vまで電圧が低下するまでの容量は0.49Ah (アンペア時) と高い値を示した。また、エネルギー密度は、400Wh (ワット時) / l (リットル) であった。さらに、この同じ条件で1000回のサイクル充放電を行ったところ、これらの特性の低下は3%に抑えられ、負極のリチウム金属よりのデンドライト状成長の痕跡は全く見られなかった。

【0074】（実施例2-1）厚み $20\mu\text{m}$ で $100\text{mm} \times 50\text{mm}$ の銅箔からなる集電体に、厚みが $10\mu\text{m}$ で同じサイズのリチウム金属箔（負極）を貼り合わせたものを基材とする。このリチウム金属箔面に、硫化物を含有するリチウムイオン伝導性化合物の薄膜を形成し、さらに酸化物を

含有するリチウムイオン伝導性化合物の薄膜を積層して、2層構造の電解質層を形成する。電解質層はインライン型RFマグネトロンスパッタ法により形成した。

【0075】硫化物を含有するリチウムイオン伝導性化合物の薄膜の形成には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ の混合物をターゲットにして、アルゴンガス雰囲気中にて、固体電解質薄膜を形成した。厚みは $10\mu\text{m}$ であり、薄膜の組成は、EPMA (Electron Probe MicroAnalyzer) 分析の結果、モル比率で、 $\text{Li}:\text{Si}:\text{S}=0.42:0.13:0.45$ であることが分かった。また、X線回折では、ハローパターンのみで非晶質状態であった。

【0076】酸化物を含有するリチウムイオン伝導性化合物薄膜の形成には、硫化物を含有するリチウムイオン伝導性化合物の薄膜の上にさらに、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  をターゲットにして、窒素雰囲気中にて形成したが、その厚みは $1\mu\text{m}$ であった。

【0077】この負極および電解質層を大気中にて、6時間放置したが、硫化物層の組成の変化は見られず、極めて安定であることが判明した。また、イオン伝導性も硫化物層の高イオン伝導性をほとんど低下させることなく、良好な性能を示した。

【0078】エチレンカーボネート (EC) とプロピレンカーボネート (PC) の混合液を加熱してポリアクリロニト

リル(PAN)を高濃度に溶解させたものを冷却して、 $\text{LiPF}_6$ が溶解しているEC、PCを多量に含有するPANを作製した。このPAN中に、活物質となる $\text{LiCoO}_2$ 粒子、および電子伝導性を付与する炭素粒子を混合し、 $20\mu\text{m}$ 厚のアルミ箔(正極集電体)上に $300\mu\text{m}$ の厚みで塗布して陽極とした。そして、前記負極と電解質層の接合体および陽極を接合して電池を形成し、その性能をテストした。

【0079】その結果、充電電圧を4.2Vとして、100mA放電により、3.0Vまで電圧が低下するまでの容量は0.5Ah(アンペア時)であった。また、エネルギー密度は、490Wh(ワット時)/1(リットル)であった。さらに、この同じ条件で1000回のサイクル充放電を行ったところ、これらの特性の低下は2%に抑えられ、負極のリチウム金属よりのデンドライト状成長の痕跡は全く見られなかった。また、ガス等の発生はなく、極めて良好な安定性を示した。

【0080】(比較例2-1)実施例2-1において、硫化物を含有するリチウムイオン伝導性化合物の薄膜の厚みを $0.5\mu\text{m}$ とし、酸化物を含有するリチウムイオン伝導性 \*

\*化合物の薄膜の厚みを $5\mu\text{m}$ としたが、酸化物層が硫化物層に比較して厚くなりすぎて、イオン伝導性が極めて悪くなり所期の性能の電池が得られなかった。

【0081】実施例2-1における構造において、酸化物を含有するリチウムイオン伝導性化合物の薄膜をチタン酸リチウム系非晶質として、 $1.8\mu\text{m}$ の厚みで形成して、他の部分は実施例2-1と同じ構造の電池を作製して、その性能をテストしたが、良好な結果が得られた。

【0082】(実施例2-3)

【0083】実施例2-1において、酸化物を含有するリチウムイオン伝導性化合物の薄膜をリン酸リチウム系非晶質として、硫化物層および酸化物層の厚みを種々変えて電池を作製して、その性能をテストした結果を表3に示す。表中の「電池特性」における◎は1000サイクル以上においても安定である事、○は500サイクル以上でも安定である事、×は500サイクル未満で5%以上の性能低下を示す。

【0084】

【表3】

硫化物層の厚さ( $\mu\text{m}$ )	酸化物層の厚さ( $\mu\text{m}$ )	電池特性
2	0.1	◎
10	1	◎
15	1.7	◎
20	1.5	◎
10	2	◎
10	0.05	○
10	2.5	○
1	2.5	×
0.5	1	×
0.5	2.5	×

【0085】(実施例2-4) 双ロールにより圧延して、厚さ $50\mu\text{m}$ のリチウム金属箔に、厚さ $5\mu\text{m}$ のインジウム金属箔を積層した負極を作製した。分析の結果、この2層の金属の界面は相互に拡散がおき、組成は傾斜的になっていたが、表面はインジウム単体であった。

【0086】これを基材として実施例1に記載の方法で電解質層を形成して電池を作製し、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ (ミリアンペア/平方センチメートル)の条件で充放電実験を行った。その電流容量は $20\text{mAh}/\text{cm}^2$ (ミリアンペア・時/平方センチメートル)となり、陽極中に存在していたリチウムイオンも含めてほとんどすべてのリチウム金属が充放電に使用された。さらに、同一の条件で充放電のサイクルを1000サイクルまで行ったが、充放電の曲線に大きな変化はなく、安定していた。また、デンドライト等の発生も見られなかった。

【0087】(実施例3-1) 厚み $20\mu\text{m}$ で $100\text{mm}\times 50\text{mm}$ のフェライト系ステンレス箔(負極集電体)に、厚みが $10\mu\text{m}$ で同じサイズのリチウム金属箔(負極)を貼り合わせた。貼り合わせる手法としては、ロールにより圧延した。

【0088】このリチウム金属箔上に、レーザアブレーション法により、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ の混合物をターゲットにして、アルゴンガス雰囲気中にて、固体電解質薄膜を形成した。厚みは $10\mu\text{m}$ であり、薄膜の組成は、EPMA分析の結果、モル比率で、 $\text{Li}:\text{Si}:\text{O}:\text{S}=0.42:0.13:0.02:0.43$ であることがわかった。また、X線回折では、ハローパターンのみで非晶質状態であった。さらに、固体電解質薄膜のリチウムイオン伝導度は $1\times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ (室温:以下同じ)であった。

40 【0089】フッ化ビニリデンモノマー、アセトニトリル、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 粒子、および導電助材の炭素粒子を混合し、重合開始剤(酸素添加トリイソブチルホウ素)を混合して、 $20\mu\text{m}$ 厚のアルミ箔(正極集電体)上に厚み $100\mu\text{m}$ に塗布して重合させ、ゲル状の正極を作製する。この正極中の有機電解液におけるリチウムイオン伝導度は $5\times 10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ であった。

【0090】固体電解質膜を形成したリチウム金属箔と、上記の陽極とを接合して電池を作製し、リード線を出してアルミラミネート中に封入した。

50 【0091】その充放電特性の評価およびクラック試験

を実施した。クラック試験とは、一旦作製した電池を折り曲げて、固体電解質層にクラックを生じさせて、充放電特性の変化を見るものである。

【0092】その結果、通常動作の充放電曲線では、従来、固体電解質薄膜中のピンホールに起因する弱い内部リークが原因と思われる電流効率の低下(80%)が見られたが、本実施例の電池では、ほぼ100%の電流効率となった。一方、クラック試験では、内部短絡は見られず、電流効率の低下も殆ど見られなかった。比較のために、有機溶媒にプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒を使用し、同様に電池を作製して、クラック試験を行なったが、充電時に電圧上昇が殆ど無く、充電できず、内部短絡が起きているものと思われた。

【0093】正極中の活物質として、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  を使用しても、ほぼ同様に結果が得られた。また、正極中の材質として、ポリエチレンオキサイド系高分子、あるいはポリアクリロニトリル系高分子を使用しても、同様に良好な結果が得られた。更に、電解質としても、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  のいずれにおいても良好な結果が得られた。

【0094】(実施例3-2) 実施例3-1に示した電池構成において、アセトニトリルに変えて、アクリロニトリルを含有するN、N-ジメチルホルムアミド溶媒(DMF)を使用した。この溶媒を使用した有機電解液のリチウムイオン伝導度は $2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。

【0095】その結果は、実施例3-1と同様の良好な特性が得られた。また、この結果は、スチレン、アクリル酸エステル、メタクリロニトリル、メタアクリル酸エステル、ブタジェン誘導体、イソブレン誘導体を用いても同様であった。

【0096】(実施例3-3) 実施例3-1で示した電池構成において、有機電解液の溶質量を通常の25%に低減させた有機電解液を作製して、実施例3-1と同様にリチウム電池を作製した。上記溶質量の低減により、リチウムイオン伝導度は $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ にまで下がった。

【0097】この電池の充放電特性およびクラック試験を実施したが、充放電曲線では電流密度も95%以上が得られた。また、クラック試験でも、電流密度の若干の低下は見られたが、ほぼ特性を維持した。さらに、500回のサイクル特性でも、従来は充放電による固体電解質薄膜層の亀裂と思われる理由で、電流密度の低下等が見られたが、本実施例の構成の電池では、殆ど性能の低下は見られず、良好なサイクル特性を示した。

【0098】(実施例3-4) 実施例3-1に示した電池構成において、負極と正極の間にセパレータを設け、アセト

ニトリルに変えて、メチルスルフォランを使用して、同様にリチウム電池を作製した。この溶媒を使用した有機電解液のセパレータ中のリチウムイオン伝導度は $7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。その結果は、実施例1と同様の良好な特性が得られ、サイクル特性も良好な結果を示した。

【0099】(実施例3-5) 実施例3-1で示した電池構成において、アセトニトリルに変えて、ギ酸メチルを使用して、同様にリチウム電池を作製した。この溶媒を使用した有機電解液のリチウムイオン伝導度は $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。その結果は、実施例3-1と同様の良好な特性が得られ、サイクル特性も良好な結果を示した。

【0100】(実施例4-1) 1インチ径のニッケル金属よりなる集電体上に、厚さ $200 \mu\text{m}$ (ミクロンメートル)のリチウム金属を張り合わせて、負極とした。RFマグネトロンスパッタ法により、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の混合物をターゲットにして、この負極上に固体電解質薄膜を形成した。分析の結果、固体電解質膜は、組成がリチウム34原子%、リン14原子%、イオウ51原子%、酸素1原子%からなる非晶質であることが判明した。また、この薄膜の厚さは、 $800\text{nm}$ (ナノメートル)であった。

【0101】なお、この非晶質薄膜のリチウムイオン伝導度は $7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。イオン伝導度は、アルカリイオンを含まないガラス基板にくし型の金電極を形成し、その上に同薄膜を形成して、複素インピーダンス法により測定した。

【0102】活物質となる $\text{LiCoO}_2$ 粒子、電子伝導性を付与する炭素粒子、およびポリフッ化ビニリデンを有機溶媒と共に混合し、アルミニウム箔上に塗布して、正極とした。活物質層の厚みは $80 \mu\text{m}$ で、 $3.5\text{mAh}$ (ミリアンペア・時)/ $\text{cm}^2$ (平方センチメートル)の容量密度で、総容量は $17.2\text{mAh}$ であった。

【0103】露点 $-60^\circ\text{C}$ 以下のアルゴンガス雰囲気下、固体電解質薄膜を形成した負極、セパレータ(多孔質ポリマーフィルム)および正極を、ステンレス製密封容器中に重ねて設置し、さらにエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶液に電解塩として1モル%の $\text{LiPF}_6$ を溶解させた有機電解液を滴下して、リチウム二次電池を作製した。

【0104】充放電のサイクル実験は、 $8.6\text{mA}$ の定電流条件で、充電 $4.2\text{V}$ 、放電 $3.0\text{V}$ の間で行った。そのサイクル寿命の結果を表4に示すが、500サイクル後においても、内部短絡は起こさず、容量の低下も見られなかった。

【0105】

【表4】

## 無機固体電解質組成及びイオン伝導率による電池サイクル特性

		固体電解質組成 (原子% : 空欄は0)										イオン伝導率 (S/cm)	サイクル特性
		Li	P	Si	B	Al	Ge	Ga	S	N	O		
実施例	4-1	34	14						51		1	$7 \times 10^{-4}$	500 以上
	4-2	38	12						49		1	$1 \times 10^{-3}$	500 以上
	4-3	64	1						33		2	$5 \times 10^{-4}$	500 以上
	4-4	50	1				8		40	1		$1 \times 10^{-3}$	500 以上
	4-5	42		13					43	1	1	$2 \times 10^{-3}$	500 以上
	4-6	30			22				47		1	$5 \times 10^{-5}$	500 以上
	4-7	44	1				11		42	1	1	$5 \times 10^{-3}$	500 以上
	4-8	43				7		7	42		1	$1 \times 10^{-3}$	500 以上
	4-9	31	1	7			10		50		1	$1 \times 10^{-4}$	500 以上
	4-10	42		12					46			$7 \times 10^{-5}$	500 以上
比較例	4-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	78
	4-2	21	20						59		1	$8 \times 10^{-6}$	101
	4-3	66		0.3					33.7			$3 \times 10^{-6}$	192
	4-4	17	4					20	43		-16	$7 \times 10^{-7}$	138
	4-5	29			29				52			$4 \times 10^{-6}$	251

【0106】（実施例4-2～実施例4-10）実施例4-1と同様の構成で、無機固体電解質の組成およびイオン伝導特性を変えた実験を行い、実施例4-1と同様の条件でこの電池のサイクル特性を調査した。なお、無機固体電解質薄膜中への窒素原子添加および含有量調整に対しては、RFマグネトロンスパッタ法における導入ガス中の窒素ガス濃度を調整して行った。その結果を表4に示す。

【0107】（比較例4-1～比較例4-5）比較実験として、実施例4-1と同様の構成で、固体電解質層を形成していないリチウム金属を負極とした場合についても、同様の構成で充放電実験を行った。その結果を表4の比較例4-1に示す。充放電の当初から電流効率は90数%台と低く、また、78サイクルを越えた時点から、微小な内部短絡が原因と考えられる電圧降下が見られるようになり、容量もさらに大幅に低下した。

【0108】その他、無機固体電解質の組成およびイオン伝導特性の異なる電池についても同様の実験を行い、その電池のサイクル特性を調査した。その結果を、同様に表4に示す。比較例4-2～4-5もサイクル特性の低いことがわかる。

【0109】（実施例4-11～実施例4-15）実施例4-1と同様の構成、および無機固体電解質組成において、無機固体電解質薄膜の膜厚のみを変えた実験を行い、その電池のサイクル特性を調査した。それらの結果を表5に示す。固体電解質層の厚みが50nm～50μmまでの範囲であれば、何れの場合も、500サイクル後においても内部短絡は起こさず、容量の低下も見られなかった。

【0110】

【表5】

## 無機固体電解質薄膜の厚みによる電池性能

		膜厚	サイクル特性
実施例	4-11	50nm	500 以上
	4-12	100nm	500 以上
	4-13	1.5 μm	500 以上
	4-14	35 μm	500 以上
	4-15	50 μm	500 以上
比較例	4-6	20nm	113
	4-7	40nm	156
	4-8	60 μm	500 以上 (但し、電流効率は95%)

【0111】（比較例4-6～比較例4-8）実施例4-1と同様の構成で、実施例4-11～15と無機固体電解質層の厚みのみを変えて同様の実験を行い、その電池のサイクル特性を調査した。その結果を表5に示す。比較例8の厚みが60μmの場合においては、充放電サイクルの当初から、電流効率は95%程度と不十分なものであったが、500サイクル後も、その性能に変化はなかった。

【0112】（実施例4-16～実施例4-18）無機固体電解質層を2層構造にして、その非晶質無機固体電解質層の正極側層の組成を変えて、無機固体電解質の大気下での安定性を調査した。さらに、実施例4-1で説明した電池と同様の構成で、電池特性も調査した。負極側の無機固体電解質層の組成は、実施例4-7と同じ組成とした。なお、正極側層、負極側層の各厚みは、50nmと1μmである。それらの結果を表6に示す。何れの場合も、極めて高い安定性を示している。また、電池特性も所期の電池性能を示し、500サイクル後においても内部短絡は起こさず、容量の低下も見られなかった。

【0113】

【表6】

## 2層構造の無機固体電解質薄膜組成による特性変化

		正極側の層の組成(原子%)				大気中での安定性
		Li	P	O	N	
実施例	4-16	37.5	12.5	50	0	1ヶ月間変化無し
	4-17	45.5	9.8	39.4	5.3	1ヶ月間変化無し
	4-18	50	8.3	33.3	8.3	1ヶ月間変化無し
比較例	4-9	53.6	7.1	10.7	28.6	2時間後に、白濁が見られ、リチウムイオン伝導度が低下した。
	4-10	27.5	22.5	50	0	1ヶ月間変化無し ただし、充放電実験において、電流効率が低下

【0114】（比較例4-9～比較例4-10）無機固体電解質層を2層構造にして、非晶質無機固体電解質層における正極側層の組成を実施例4-16～18とは変えて、無機固体電解質の大気下での安定性を調査した。さらに、実施例4-1で説明した電池と同様の構成で電池特性も調査した。負極側の無機固体電解質の組成は、実施例4-7と同じ組成とした。それらの結果を表6に示す。それらの何れの場合も、極めて不安定になり、電池特性も大幅に低下した。

\*体電解質層における正極側固体電解質層の膜厚を変えて、無機固体電解質の大気下での安定性を調査した。さらに、実施例4-16と同様の構成で、その電池特性を調査した。負極側の無機固体電解質の組成は、実施例4-7と同じ組成とした。その結果を表7に示す。それらの何れの場合も、極めて高い安定性を示した。また、電池特性も所期の電池性能を示し、500サイクル後においても内部短絡は起こさず、容量の低下も見られなかった。

20 【0116】

【0115】（実施例4-19～実施例4-20）2層の無機固\*

【表7】

## 2層構造における正極側の固体電解質層の厚みによる特性変化

		正極側の固体電解質層の厚み		大気中での安定性
実施例	4-19	10nm		1ヶ月間変化無し
	4-20	25μm		1ヶ月間変化無し
比較例	4-11	5nm		1時間後に、白濁が見られ、リチウムイオン伝導度が低下した。
	4-12	30μm		1ヶ月間変化無し ただし、充放電実験において、電流効率が低下

【0117】（比較例4-11～比較例4-12）比較例として、無機固体電解質層を2層構造にして、実施例4-19～20とは非晶質無機固体電解質層の正極側の厚みを変えて、無機固体電解質の大気下での安定性を調査した。さらに、実施例4-16と同様の構成で、電池特性も調査した。負極側の無機固体電解質層の組成は、実施例4-7と同じ組成とした。それらの結果を表7に示す。それらの何れの場合も、極めて不安定になり、電池性能も大幅に低下した。

【0118】（実施例4-21）負極のリチウム金属表面を、RFマグネトロンスパッタ装置内で、一旦、アルゴンガス雰囲気中でプレスバツタして、リチウム金属表面上に不可避免的にある酸化物層を除去した。その後、その表面上に無機固体電解質薄膜を形成した。この電解質層の組成は、Li:39.4原子%、P:0.3原子%、B:16.0原子%、S:43.3原子%、O:1.1原子%、膜厚は2.5μmである。その負極を使用して、実施例1と同様の構成で、リチウム二次電池を作製して、その電池のサイクル特性を調査した。サイクル試験は17.2mAの定電流条件で行ったが、500サイクル後においても、内部短絡は起こさず、

容量の低下も見られなかった。

【0119】（実施例4-22）負極のリチウム金属表面を、RFマグネトロンスパッタ装置内で、一旦、H<sub>2</sub>Sを含む雰囲気中でプレスバツタして、その表面上に不可避免的に存在する酸化物層を取り除くと同時に、硫化リチウム層を形成した。その後、その表面上に無機固体電解質薄膜を形成した。この電解質層の組成は、Li:38.2原子%、P:12.2原子%、S:48.6原子%、O:1.0原子%、膜厚は10μmである。その負極を使用して、実施例4-1と同様の構成で、リチウム二次電池を作製して、その電池のサイクル特性を調査した。サイクル試験は、17.2mAの定電流条件で行ったが、500サイクル後においても、内部短絡は起こさず、容量の低下も見られなかった。

【0120】（実施例4-23）負極のリチウム金属表面を、RFマグネトロンスパッタ装置内で、一旦、N<sub>2</sub>雰囲気中でプレスバツタして、その表面上に不可避免的に存在する酸化物層を取り除くと同時に、窒化リチウム層を形成した。その後、その表面上に無機固体電解質薄膜を形成した。この電解質層の組成は、Li:42.3原子%、P:0.3原子%、Si:11.8原子%、S:44.3原子%、O:1.3原子

%、膜厚は1 $\mu$ mである。その負極を使用して、実施例4-1と同様の構成で、リチウム二次電池を作製して、その電池のサイクル特性を調査した。サイクル試験は、17.2mAの定電流条件で行ったが、500サイクル後においても、内部短絡は起こさず、容量の低下も見られなかった。

# 【手続補正書】

【提出日】平成12年6月28日(2000.6.28)

# 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質層と、正極と、リチウム含有材料からなる負極とを具えるリチウム二次電池において、前記電解質層が無機固体電解質からなり、前記正極が有機高分子を含有していることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 電解質層の25℃におけるリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-5}$  S/cm以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 電解質層の25℃におけるリチウムイオン伝導度が、 $5 \times 10^{-4}$  S/cm以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 電解質層が非晶質体であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 電解質層の成分が、酸素、窒素、硫化物および酸窒化物よりなる群から選ばれた少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 硫化物が、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、及び $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{SiS}_2$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{S}_3$ よりなる群から選ばれた少なくとも一種との化合物であり、

酸窒化物が、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-x\text{N}_2x/3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-x\text{N}_2x/3$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4-x\text{N}_2x/3$  ( $0 < X < 4$ ) および $\text{Li}_3\text{BO}_3-x\text{N}_2x/3$  ( $0 < X < 3$ ) よりなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 電解質層が次の成分を含有することを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

A: 30原子%以上65原子%以下のLi成分

B: リン、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウムおよびガリウムよりなる群から選ばれた一種類以上の元素

C: イオウ

【請求項8】 さらに電解質層が酸素および窒素の少なくとも一方を含有することを特徴とする請求項7に記載のリチウム二次電池。

【0121】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、リチウム金属負極よりのデンドライトの発生による短絡が抑制でき、エネルギー密度が高く、充放電サイクル特性に優れた安定性、安全性の高いリチウム二次電池が得られる。

【請求項9】 電解質層の厚みが、50nm以上50 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 電解質層が、正極側層と負極側層の2層より構成されていることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 負極側層は硫化物を含有するリチウムイオン伝導性化合物の薄膜であり、正極側層は酸化物を含有するリチウムイオン伝導性化合物の薄膜であることを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 2層からなる電解質層の厚さが2 $\mu$ m以上22 $\mu$ m以下で、正極側層の厚さが0.1 $\mu$ m以上2 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 負極側層は硫化リチウム及び硫化ケイ素を含有し、正極側層はリン酸化合物、チタン酸化合物の少なくとも一方を含有することを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 正極側層が次の成分を含有することを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池。

A: 30原子%以上50原子%以下のLi成分

B: リン

C: 酸素および窒素の少なくとも一方

【請求項15】 正極側層の厚みが負極側層の厚みの1%以上50%以下であることを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池。

【請求項16】 正極側層の厚みが10nm以上25 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池。

【請求項17】 さらに正極にリチウムイオン伝導性固体電解質粒子を含み、

この電解質粒子のイオン伝導度が $10^{-3}$  S/cm以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項18】 正極の有機高分子が、ポリアニリン含有のジスルフィド系高分子であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項19】 正極の有機高分子が、 $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ のいずれかのリチウム塩を含有していることを特



徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 20】 正極が有機電解液を含有していることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 21】 正極の有機電解液のリチウムイオン伝導度が、電解質層の無機固体電解質のリチウムイオン伝導度より低いことを特徴とする請求項 20 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 22】 正極の有機電解液が負極のリチウム含有材料と接触することにより、接触部近傍において有機電解液のイオン伝導度を無機固体電解質のイオン伝導度より低下させることを特徴とする請求項 20 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 23】 正極の有機電解液中の有機溶媒成分が負極のリチウム含有材料と接触することにより、接触部近傍において気体化することを特徴とする請求項 20 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 24】 正極の有機電解液中の有機溶媒成分が負極のリチウム含有材料と接触することにより、接触部近傍において固体化することを特徴とする請求項 20 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 25】 正極の有機電解液中の有機溶媒成分が負極のリチウム含有材料と接触することにより、接触部近傍において有機電解液の粘性が高くなることを特徴とする請求項 20 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 26】 正極の有機電解液中の有機溶媒成分がスルフォラン系化合物を含有していることを特徴とする

請求項 20 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 27】 正極の有機電解液中の有機溶媒成分が鎖状カルボン酸エステル類を含有することを特徴とする請求項 20 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 28】 正極の有機電解液中の有機溶媒成分がニトリル基を有する化合物及びオレフィン結合を有している化合物の少なくとも一種類を含有することを特徴とする請求項 20 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 29】 負極の表面粗さが、 $R_{max}$  値で 0.01 以上 5  $\mu m$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 30】 負極の電解質層側に、リチウムと合金または金属間化合物を形成する金属層が形成され、この負極が多層または傾斜組成であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 31】 負極の表面には酸化物層がなく、その表面に硫化物層または窒化物層を有することを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 32】 負極の表面には、酸化物層を介することなく直接電解質層が形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 33】 正負極の各々に集電体を具え、リチウム含有材料を負極には設けず、負極の集電体上に、直接に電解質層を形成したことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

フロントページの続き

F ターム (参考) 5H003 AA02 AA04 BB02 BB03 BC05  
5H014 AA02 EE01 HH01  
5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AK16 AL01  
AL12 AM12 DJ09 EJ03 HJ02  
HJ04 HJ20